



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**PIEZOKERAMICKÉ MATERIÁLY PŘIPRAVENÉ
ELEKTROFORETICKOU DEPOZICÍ**

PIEZOCERAMIC MATERIALS PREPARED BY ELECTROPHORETIC DEPOSITION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Dominik Zeman

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Daniel Drdlík, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Dominik Zeman**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Daniel Drdlík, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Piezokeramické materiály připravené elektroforetickou depozicí

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Evropská unie se v posledních letech zaměřuje na globální úsporu elektrické energie. Jednou z cest, jak uspořít elektrickou energii bez zatěžování životního prostředí, je výzkum smart harvesterů. Jedná se o zařízení, která díky piezoelektrickému jevu vyrábějí elektřinu na kmitajících předmětech (jedoucí vozilo, běžící člověk atd.). Zařízení jsou koncipována jako lamináty obsahující piezomateriál, které při vychýlení (kmitu) generují napětí. Vývoj a výroba těchto materiálů na bázi keramiky je možná pomocí pokročilé tvarovací techniky – elektroforetické depozice.

Cíle bakalářské práce:

Student z dostupné zahraniční literatury načerpá základní poznatky o principech a jevech spojených s pokročilými tvarovacími metodami a keramickými materiály s piezoejevem. Získané informace použije v experimentální části, kde se bude věnovat přípravě keramických piezomateriálů zejména metodou elektroforetické depozice. Připravené materiály bude hodnotit z hlediska hustoty, fázového složení, mikrostruktury, mechanických a elektrických vlastností. Své výsledky, včetně teoretické rešerše, vhodně doplněné o diskusi následně zpracuje do bakalářské práce.

Seznam doporučené literatury:

Ji, Botao, Dairong CHEN, Xiuling JIAO, Zhongqiang ZHAO and Yingxun JIAO. Preparation and electrical properties of nanoporous BaTiO₃. Materials Letters [online]. 2010, 64(16), 1836-1838 [cit. 2017-09-13]. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.05.026. ISSN 0167577x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X1000399X>.

BACHA, Elsy, Raphael RENOU, H       TERRISSE, Caroline BORDERON, Mireille RICHARD-PLOUET, Hartmut GUNDEL a Luc BROHAN. Electrophoretic deposition of BaTiO₃ thin films from stable colloidal aqueous solutions. Journal of the European Ceramic Society [online]. 2014, 34(10), 2239-2247 [cit. 2017-09-13]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.023. ISSN 09552219. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221914001149>.

V Brně, dne

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Táto bakalárska práca sa zaoberá prípravou piezokeramických materiálov na bázi $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ pomocou elektroforetickej depozície, ktorá bola použitá na takýto typ materiálu vôbec po prvý krát. Na vzorkách bol skúmaný vplyv techniky prípravy, mlecej doby prášku a teploty spekania na veľkosť zrna, relatívnu hustotu, mechanické a piezoelektrické vlastnosti. Vysokoenergetické mletie suspenzií po dobu 30-240 min zvýšilo ich elektrickú vodivosť, čo viedlo k spomaleniu depozičného procesu a zvýšeniu hustoty depozitov až na 47,4%. Zmenšená veľkosť častíc umožnila zníženie teploty spekania (1350°C) a súčasne bola pri takto spekaných depozitov dosiahnutá najvyššia hustota 95,9% a piezoelektrický koeficient $d_{33}^* = 1027 \text{ pm/V}$. Tvrdosť pripravených piezokeramik sa pohybovala v rozmedzí 2,6-3,1 GPa.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Piezokeramické materiály, BCZT, elektroforetická depozícia

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the preparation of piezoceramic materials based on $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ using electrophoretic deposition, which was used for this type of material for the first time. The influence of preparation method, milling time and sintering temperature on mean grain size, relative density, mechanical and piezoelectric properties of samples were investigated. The high energy milling lasting 30-240 min increased electrical conductivity of the suspensions which led to reduction of deposition rate and the density of deposits was increased up to 47.4%. The reduced particle size in green body allowed using of relative low sintering temperature (1350°C) while the deposits with high density of 95.9% and piezoelectric coefficient of $d_{33}^* = 1027 \text{ pm/V}$ were obtained. The hardness of piezoceramic materials prepared was in range of 2.6-3.1 GPa.

KEY WORDS

Piezoceramic materials, BCZT, electrophoretic deposition

ZEMAN, Dominik. *Piezokeramické materiály připravené elektroforetickou depozicí* [online]. Brno, 2019, 29 s. [cit. 2019-05-22]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117590>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Daniel Drdlík.

Prehlásenie

Prehlasujem, že som bakalársku prácu na tému **Piezokeramické materiály připravené elektroforetickou depozicí** vypracoval samostatne s použitím odborné literatúry a prameňov, ktoré sú súčasťou tejto práce.

V Brne dňa:

Podpis:

Pod'akovanie

Ďakujem svojmu vedúcemu Ing. Danielovi Drdlíkovi, Ph.D. za cenné rady, vedenie a trpezlivosť pri spracovávaní tejto bakalárskej práce. Ďalej ďakujem pracovníkom Odboru keramiky a polymérov ÚMVI VUT a tiež pracovníkom Ústavu fyziky materiálov AV ČR za ich rady a podnety. Napokon ďakujem svojim rodičom a známym za podporu počas štúdia.

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Úvod do problematiky	2
2.1 Piezoelektrický jav	2
2.2 Piezokeramické materiály.....	3
2.3 Výroba keramických materiálov	4
2.3.1 Keramické prášky	4
2.3.2 Úprava keramických práškov.....	4
2.3.3 Tvarovacie metódy.....	5
2.4 Elektroforetická depozícia	6
2.4.1 Vplyv veľkosti častíc	7
2.4.2 Vplyv stability suspenzie	7
2.4.3 Vplyv vodivosti suspenzie	7
2.4.3 Zeta potenciál.....	7
2.4.4 Kinetika elektroforetickej depozície	8
2.4.5 Vplyv intenzity elektrického poľa a doby depozície	8
2.4.6 Vplyv rozpúšťadla.....	8
2.5 Spekanie keramických materiálov	8
2.6 Hodnotenie vlastností keramických materiálov	9
2.6.1 Rentgénová difrakcia	9
2.6.2 Meranie relatívnej hustoty	10
2.6.3 Meranie pórovitosti.....	10
2.6.4 Meranie strednej veľkosti zrna.....	10
2.6.5 Meranie tvrdosti	10
2.6.6 Meranie piezoelektrického koeficientu	11
3. Ciele práce	12
4. Experimentálna časť	13
4.1 Příprava piezokeramického prášku.....	13
4.2 Příprava suspenzie	13
4.3 Elektroforetická depozícia	13
4.4 Spracovanie green body.....	14
4.5 Spekanie.....	14
4.6 Meranie vlastností.....	14

5.	Výsledky a diskusia	15
5.1	Veľkosť keramických častíc	15
5.2	Elektroforetická depozícia	16
5.3	Hustota green body a spečených keramík	17
5.4	Pórovitosť	18
5.5	Rentgénová analýza	19
5.6	Tvrdosť	20
5.7	Veľkosť zrna	21
5.8	Piezoelektrické vlastnosti	22
6.	Záver	23
7.	Literatúra	24
8.	Zoznam skratiek	28
9.	Zoznam obrázkov	29

1. Úvod

Keramika je anorganická nekovová látka viazaná kombináciou kovalentných a iónových väzieb. Vyznačuje sa vysokou tvrdosťou, vysokou pevnosťou, vysokou chemickou odolnosťou a to aj za vysokých teplôt, nízkou tepelnou a elektrickou vodivosťou a vo väčšine prípadov i nízkou húževnatosťou.

Jednou z moderných metód tvarovania keramických polotovarov je elektroforetická depozícia (EPD), ktorá využíva elektrické pole k ukladaniu elektricky nabitých častíc rozptýlených v kvapaline na vodivý substrát. Ako kvapalina sa môže použiť voda alebo organické rozpúšťadlá (etanol, metanol, izopropanol atď.). Elektroforetická depozícia sa využíva na výrobu povlakov odolných proti opotrebeniu, vysokým teplotám a korózii, filmov pre mikroelektronické zariadenia, palivových článkov, bioaktívnych povlakov pre medicínske implantáty, na depozíciu keramických laminátov [1].

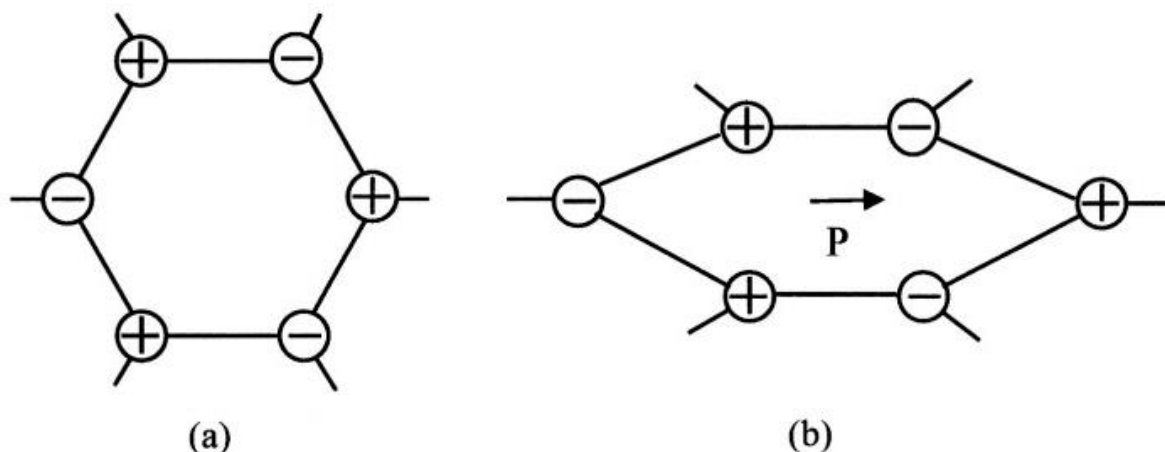
Jedným z odvetví, kde je možné keramické materiály aplikovať, je elektrotechnika. Využíva sa piezoelektrický jav, ktorý generuje elektrický náboj pri deformácii, respektíve sa deformuje materiál pri pôsobení vonkajšieho elektrického poľa. Tieto materiály majú použitie ako pohony, senzory, meniče, ale i zariadenia schopné pohlcovať vibrácie. Najbežnejšie používaná piezokeramika je $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), tj. PZT - lead zirconate titanate, ktorý ma vynikajúce piezoelektrické vlastnosti, avšak obsahuje toxické olovo. Preto sa v posledných rokoch výskum sústreďuje na vývoj nových bezolovnatých piezokeramických materiálov a zlepšovanie vlastností existujúcich piezokeramik na báze BaTiO_3 . Táto práca je konkrétne zameraná na prípravu a tvarovanie $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ metódou elektroforetickej depozície a hodnotenie vplyvu procesných parametrov na jeho fyzikálne, mechanické a elektrické vlastnosti.

2. Úvod do problematiky

2.1 Piezoelektrický jav

Piezoelektrické materiály vykazujú schopnosť generovať elektrický náboj účinkom mechanickej sily nazývanej priamy piezoelektrický jav. V opačnom prípade nastáva deformácia v dôsledku vonkajšieho elektrického poľa, zvaná nepriamy piezoelektrický jav. Tento jav objavili v roku 1880 Pierre a Jacques Curieovci u kryštálov kremeňa, topásu, turmalínu a na vínane sodno-draselnom (Seignettova soľ).

Piezoelektrický jav vzniká pri deformácii kryštálu. Táto deformácia spôsobí vychýlenie iónov z ich pôvodných polôh za vzniku elektrického dipólu, čo je možné vidieť na Obr. 1. Pri priamom aj nepriamom piezoelektrickom jave sú veľkosti deformácie a elektrický náboj úmerné. Pri zmene smeru zaťaženia sa zmení polarita [2].



Obr. 1 Schéma štruktúry piezoelektrického materiálu v: a) nezaťaženom stave, b) v zaťaženom stave za vzniku elektrického dipólu. [2]

Piezoelektrické chovanie materiálu závisí na jeho kryštálovej mriežke. Objavuje sa iba v prípade kryštálu, ktorý je stredovo nesymetrický [3]. Pre hodnotenie a porovnávanie vlastností piezoelektrických materiálov sú nutné piezoelektrické koeficienty. Pre priamy piezoelektrický jav je to koeficient g , pre nepriamy koeficient d . Tieto koeficienty sú súčasťou rovníc popisujúcich piezoelektrický jav [3]:

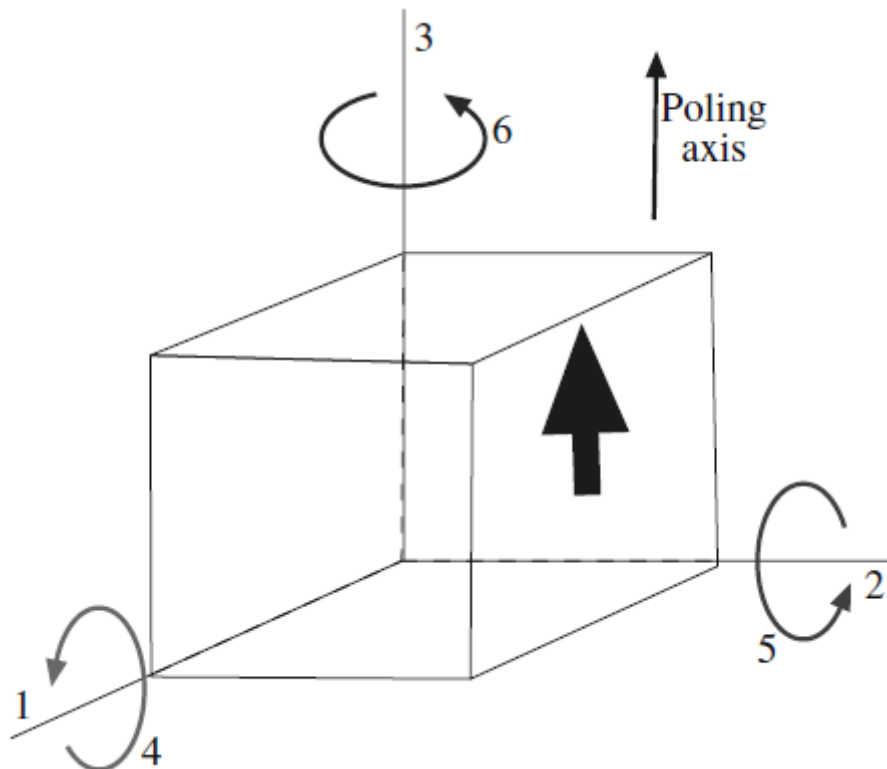
$$E = g \cdot \sigma \quad (1)$$

$$\varepsilon = d \cdot E, \quad (2)$$

kde E [V/m] je intenzita elektrického poľa, σ [Pa] je mechanické napätie, ε [-] je relatívna deformácia, g a d sú piezoelektrické koeficienty. Tieto koeficienty sú vo vzťahu s Youngovým modulom E_Y podľa rovnice:

$$E_Y = \frac{1}{g \cdot d}; \quad (3)$$

Vysoký koeficient d je žiadúci pre dielektriká na použitie do pohybových a vibračných zariadení. Vysoký koeficient g je vhodný pre dielektriká s použitím na generáciu elektrického napätia v dôsledku mechanického namáhania [4]. Tieto konštanty sa môžu meniť v závislosti od orientácie kryštálu, preto sa používajú indexy podľa Obr. 2. Napríklad d_{31} znamená, že os namáhania pôsobí v osi 1 a smer elektrického poľa je podľa osi 3 [3].



Obr. 2 Schéma označenia osí piezoelektrických materiálov. [3]

2.2 Piezokeramické materiály

Najbežnejšie používaná piezokeramika je PZT. Táto olovnatá piezokeramika so vzorcom $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, (tuhý roztok PbTiO_3 a PbZrO_3), je populárna kvôli výborným piezoelektrickým vlastnostiam a nízkej cene. PZT má perovskitovú štruktúru, ktorá je vhodná na dosiahnutie vysokých piezoelektrických vlastností.

BaTiO_3 je prvá vyvinutá piezokeramika [4]. Neobsahuje olovo a má relatívne vysoké hodnoty piezoelektrického koeficientu d_{33} (~ 190 pC/N) [5], avšak teplotný rozsah je na praktické použitie príliš úzky z dôvodu nízkej Curieho teploty. Curieho teplota predstavuje teplotu, po ktorej prekročení stratí materiál feromagnetické, feroelektrické aj piezoelektrické vlastnosti.

BCZT je bezolovnatá keramika so zložením $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$. BCZT vykazuje vysoký piezoelektrický koeficient d_{33} (~ 620 pC/N) [6], ktorý je oproti BaTiO_3 porovnateľný s olovnatými piezokeramikami. Prvé experimentálne dáta o tejto keramike boli zverejnené vo vedeckej literatúre v roku 2009 [6]. Od vtedy bol materiál podrobený detailnému výskumu s cieľom ďalej vylepšiť jeho vlastnosti. Vďaka tomu sa zistilo, že ďalšie zlepšenie piezoelektrických vlastností je možné úpravou teploty kalcinácie a spekania, kde bol dosiahnutý piezoelektrický koeficient d_{33} (~ 650 pC/N) [7] alebo zmenou zloženia na

$(\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ je možné dosiahnuť veľmi vysokých hodnôt koeficientu d_{33} (~755 pC/N) [8].

2.3 Výroba keramických materiálov

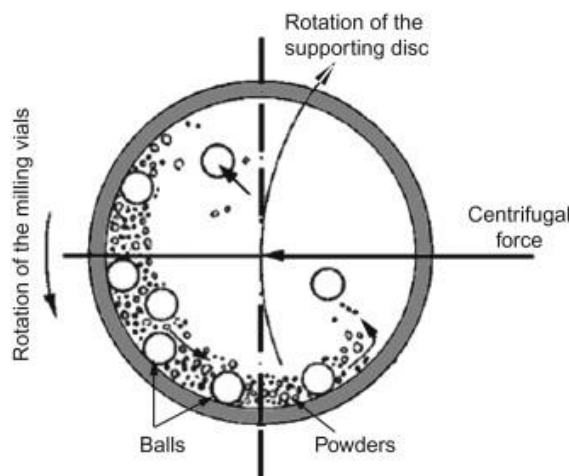
Keramika sa vyrába vytvarovaním keramického prášku do želaného tvaru a následne sa vysokoteplotne spracováva. V nasledujúcej kapitole je popísaný podrobný postup od prípravy keramického prášku, jeho úpravy a tvarovania až po vysokoteplotné spracovanie - spekanie.

2.3.1 Keramické prášky

Surovinou na výrobu pokročilej keramiky sú syntetické keramické prášky s vysokou čistotou. Najčastejšie používané pokročilé keramické materiály v technickej praxi sú oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid zirkoničitý (ZrO_2), oxid horečnatý (MgO), karbid kremíka (SiC) a nitrid kremíka (Si_3N_4). Hlavné kritéria pre hodnotenie práškov je ich čistota, veľkosť častíc a distribúcia veľkosti častíc. Distribúcia veľkosti častíc je dôležitá pri zhutňovaní prášku do požadovaného tvaru pre získanie minimálnej pórovitosti. Pórovitosť je vhodné eliminovať čo najviac ešte pred spekaním, lebo počas spekania je veľmi náročne odstrániť prípadné veľké póry [3].

2.3.2 Úprava keramických práškov

Dobré mechanické vlastnosti keramiky závisia od veľkosti výsledného zrna spekaného dielu, ktoré závisí od veľkosti častíc pôvodného keramického prášku a porozity, ktorá zostala zachovaná po tvarovacom procese. So znižujúcou sa veľkosťou častíc prášku stúpa význam príťažlivosti medzi jednotlivými časticami vplyvom van der Waalsových síl, čo spôsobuje vznik aglomerátov, ktoré sú nežiadúce. Najbežnejším spôsobom ako zmenšiť veľkosť častíc a rozbiť aglomeráty je mletie v guľovom mlyne (viď. Obr. 3). Guľový mlyn je uzavretá nádoba obsahujúca keramický prášok a mlecie telesá, čo bývajú guľičky, valčeky alebo tyčky z oteruvzdorného materiálu, ktorý zvýši životnosť telies aj nádoby a zároveň znižuje rozsah kontaminácie prášku. Najčastejšie materiály mlecích telies sú porcelán, Al_2O_3 , ZrO_2 , WC a oceľ [3]. Mletie je možné na sucho, alebo na mokro pomocou vody alebo organických rozpúšťadiel.

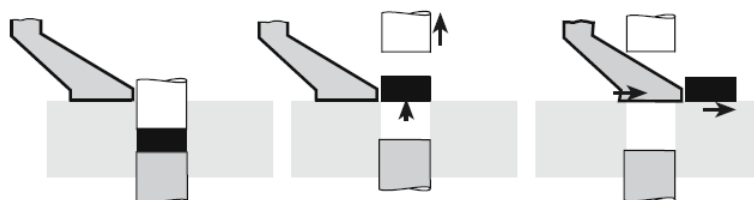


Obr. 3 Schéma planetárneho guľového mlyna s naznačenými smermi a osami rotácie. [9]

2.3.3 Tvarovacie metódy

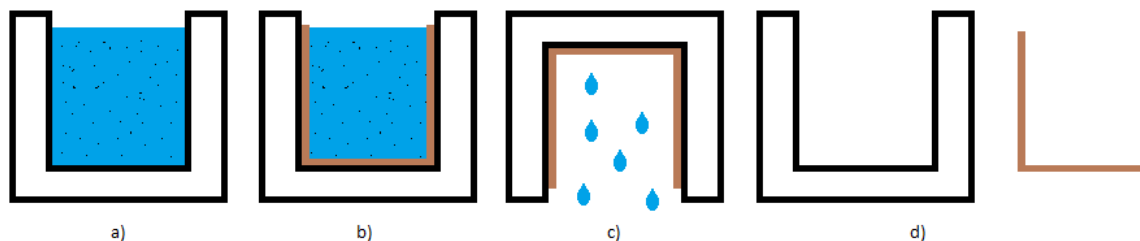
Po príprave prášku nasleduje jeho tvarovanie do tvaru, ktorý čo najviac odpovedá tvaru finálnej súčasti a je zväčšený o prídavky odpovedajúce jeho zmršteniu pri procese finálneho zhutnenia počas tepelného procesu - spekania. Tvarovacie metódy je možno rozdeliť na suché a mokré.

Medzi suché metódy tvarovania sa radí hlavne lisovanie, kde sa keramický prášok, ktorý je dopredu zmiešaný so spojivom, nasype do formy a následne sa mechanicky stlačí. Bežne sa používa jednoosé a izostatické lisovanie. Pri jednoosom lisovaní, ktoré je zobrazené na Obr. 4, sa aplikuje tlak iba v jednej osi pomocou piestu. Prášok sa pomocou výsuvného dávkovača nasype do formy, dávkovač sa stiahne a nasleduje lisovanie, pri ktorom horný piest zatlačí na prášok a vytvaruje ho do tvaru formy. Pri dokonalejších lisoch sa hýbe dolný piest nahor, čo spôsobí rovnomernejšie zhutnenie polotovaru. Tato metóda sa používa na výrobu tvarovo jednoduchých výrobkov vo veľkých sériách. [10] Na rozdiel od jednoosého lisovania sa pri izostatickom lisovaní aplikuje tlak zo všetkých strán pomocou natlakovanej kvapaliny. Prášok sa uzavrie do tesnej flexibilnej formy na ktorú je pomocou natlakovanej kvapaliny vyvolaný izostatický tlak. Následne dôjde k rovnomernému zhutneniu polotovaru. Výhodou metódy je rovnomerné zhutnenie, nenáročnosť formy a univerzálnosť. Nevýhodou je časová náročnosť a možnosť výroby iba jednoduchých tvarov výrobku.



Obr. 4 Schéma postupu jednoosého lisovania. [3]

Medzi mokré tvarovacie metódy radíme suspenzné liatie, liatie pások, metódu namáčaním, plastické tvarovanie, 3D tlač a elektroforetickú depozíciu. Spoločnou vlastnosťou pre všetky tieto metódy je existencia stabilných suspenzií s rôznymi viskozitami. Viskozita je vždy daná pre individuálnu metódu prípravy. Vysoká viskozita suspenzie je potrebná pre plastické tvarovanie pomocou extrúzie alebo injekčného vstrekovania keramickej zmesi (zmes keramiky a polymérnych spojív) do presnej formy. Takéto suspenzie sa tiež uplatňujú pri 3D tlači, kde je súčasť formovaná pomocou veľmi tenkých a tvarovo presných keramických vrstiev. Semiviskózne suspenzie sa uplatňujú predovšetkým pri namáčacej metóde, kde je keramická vrstva nanášaná riadeným ponorením a vytiahnutím substrátu zo suspenzie alebo pri liatí pások, ktoré môžeme popísať ako riadené roztieranie suspenzie na pohybujúcu sa pásku. Podobná suspenzia môže byť tiež použitá pre suspenzné liatie, ktorého procesná schéma je uvedená na Obr. 5. Pri suspenznom liatí sa suspenzia naleje do poréznej formy. Pomocou kapilárneho javu kvapalina prejde do tela formy, čím na povrchu zostane kompaktná vrstva prášku. Po dosiahnutí žiadanej hrúbky sa suspenzia z formy vyleje a forma s polotovarom sa nechajú vyschnúť. Relatívne málo viskózne suspenzie sa používajú pre elektroforetickú depozíciu (EPD) keramických materiálov. Keďže je metóda EPD použitá pre riešenie tejto bakalárskej práce, bude detailnejšie popísaná v nasledujúcej podkapitole. Všeobecnou výhodou mokrých tvarovacích metód je možnosť pripravovať tvarovo náročnejšie výrobky, nevýhody sú dlhšie produkčné časy a okrem plastického tvarovania i malosériová výroba.

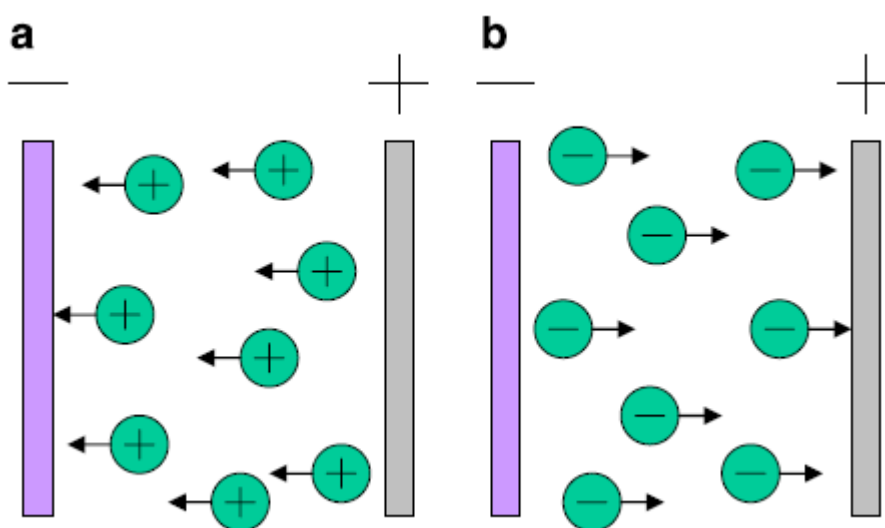


Obr. 5 Schéma suspenzného liatia: a) naplnenie formy suspenziou, b) vytvorenie kompaktnej vrstvy, c) vyliatie zostatkovej suspenzie, d) čiastočné vyschnutie polotovaru a jeho vybratie z formy.

2.4 Elektroforetická depozícia

Elektroforetická depozícia je relatívne málo náročný proces výroby keramického polotovaru. Touto metódou je možné pripravovať tenké filmy, tenké i relatívne hrubé povlaky s hrúbkou v ráde nanometrov až po niekoľko milimetrov, kompozity, funkčne gradientné materiály, vrstevnaté materiály s rôznymi tvarmi a možnosťou jednoduchého prispôsobenia na rôzne aplikácie. Napriek tomu, že elektroforetická depozícia patrí k procesom mokrého formovania, ponúka jednoduchú kontrolu hrúbky a morfológie nanesej vrstvy pomocou nastavenia času depozície a vlastností elektrického poľa.

Princíp spočíva v ukladaní (depozícii) elektricky nabitých častíc keramického prášku rozptýlených v kvapaline (suspenzii) na elektródu opačnej polarít za použitia jednosmerného elektrického poľa. Ak sú častice nabité kladne, depozícia prebieha na katóde (zápornú elektródu) a proces sa nazýva katodická elektroforetická depozícia. Ak sú častice nabité kladne, ukladajú sa na anódu (kladnú elektródu) a proces sa nazýva anodická elektroforetická depozícia. Oba typy depozícií sú ukázané na Obr. 6. Proces elektroforetickej depozície je závislý hlavne na vlastnostiach suspenzie, tj. veľkosti keramických častíc, koncentrácii častíc v suspenzii, jej elektrickou vodivosťou, viskozitou, hustotou povrchového náboja a intenzitou elektrického poľa.



Obr. 6 Schéma elektroforetickej depozície: a) katodickej b) anodickej. [1]

2.4.1 Vplyv veľkosti častíc

Neexistuje všeobecné pravidlo na určenie správnej veľkosti častíc, ale je dôležité, aby častice zostali po celú dobu depozície rovnomerne rozptýlené v rozpúšťadle. Pri príliš veľkých časticiach je problém s ich tendenciou klesať kvôli tiažovej sile, čo spôsobí nerovnomernú depozíciu (tenší depozit na vrhnej strane a hrubší na spodnej strane). Pri použití veľkých častíc je potrebný veľký povrchový náboj, poprípade zväčšenie elektrickej dvojvrstvy, avšak depozit z hrubých častíc bude náchylnejší na praskanie počas sušenia [11].

2.4.2 Vplyv stability suspenzie

Stabilita suspenzie je vlastnosť suspenzie, ktorá ovplyvňuje usádzanie častíc. Pri vhodnej stabilite suspenzie sa častice budú usadzovať v minimálnej miere. Vo všeobecnosti, častice s veľkosťou 1 μm a menej sa usadzujú pomaly, a to kvôli Brownovmu pohybu. Častice väčšej veľkosti vyžadujú neustále miešanie.

Existujú dva spôsoby stabilizácie častíc v suspenzii. Prvý spôsob je elektrostatická stabilizácia, ktorá využíva interakciu elektrických dvojvrstiev na povrchu častice. Druhý spôsob je stérická stabilizácia, ktorá je založená na princípe adsorpcie dlhých polymérnych reťazcov na povrch častice. Z hľadiska elektroforetickej depozície je významnejší proces elektrostatickej stabilizácie, kde v kvapalnom systéme s keramickými časticami dochádza k vývinu elektrického náboja na časticiach, z dôvodu pridania stabilizátora. Následne dôjde k priťahovaniu a pripevňovaniu opačne nabitých iónov na povrch častice. V okolí častice je rozpúšťadlo, ktoré obsahuje voľné ióny a vyššie koncentrácie opačne nabitých iónov, čo vedie k poklesu elektrického potenciálu so vzdialenosťou od častice. Tieto vrstvy spôsobia, že častice sa z dôvodu odpudivých síl k sebe nepriblížia.

2.4.3 Vplyv vodivosti suspenzie

Elektrická vodivosť suspenzie ovplyvňuje pohyb častíc. V prípade veľkej vodivosti sa častice hýbu príliš pomaly, a v prípade malej vodivosti suspenzie sa častice elektricky nabijú a stráca sa stabilita suspenzie. Existuje úzke pásmo elektrickej vodivosti suspenzie, pri ktorej nastane depozícia, hodnoty mimo toto pásmo nie sú vhodné pre EPD [12].

2.4.3 Zeta potenciál

Zeta potenciál suspenzie je dôležitý parameter suspenzie. Ovplyvňuje stabilizáciu suspenzie tým, že určuje intenzitu odpudivých síl medzi časticami, ďalej určuje smer a rýchlosť pohyb častice počas depozície a hustotu výsledného depozitu (green body). Celková stabilita suspenzie závisí na interakcii medzi jednotlivými časticami v suspenzii. Túto interakciu ovplyvňujú elektrostatické a van der Waalsove sily. Výsledná energia vychádzajúca z týchto síl ovplyvňuje pravdepodobnosť vzniku aglomerátov. Veľká hodnota elektrostatického odpudzovania spôsobená veľkým nábojom je potrebná pre zamedzenie vzniku aglomerátov. Počas depozície sa častice dostanú do veľkej blízkosti, čo spôsobí nárast príťažlivých síl. Ak by bol náboj častíc príliš malý, častice by sa začali zhlukovať aj na väčšie vzdialenosti, čo by viedlo k pórovitým depozitom. V opačnom prípade, kedy je náboj častíc počas depozície vysoký, sú odpudivé sily veľké, čo vedie k tesnému usporiadaniu a vysokej hustote depozitu [13]. Zeta potenciál je možné ovládať pomocou látok ako sú kyseliny a zásady.

2.4.4 Kinetika elektroforetickej depozície

Kinetika elektroforetickej depozície sa zaoberá priebehom hmotnostného prírastku depozitu za určitý čas. Rovnica kinetiky EPD, ktorá platí v prípade, že zmena koncentrácie častíc v roztoku je znižovaná iba depozíciou častíc, má tvar [14]:

$$m = m_0 \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{\mu \cdot E}{d}\right) \cdot t}\right), \quad (4)$$

kde m_0 [kg] je počiatočná hmotnosť častíc, d [m] je vzdialenosť elektród, μ [$\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$] je elektroforetická pohyblivosť, E [V/m] je intenzita elektrického poľa a t [s] je čas.

2.4.5 Vplyv intenzity elektrického poľa a doby depozície

EPD je možné vykonávať v móde konštantného elektrického napätia alebo konštantného elektrického prúdu. Vo všeobecnosti platí, že zvýšenie intenzity elektrického poľa spôsobí zväčšenie rýchlosti depozície, avšak pri intenzitách elektrického poľa väčších ako 100 V/cm sa znižuje kvalita depozitu [15]. Na začiatku depozície, kedy je koncentrácia častíc najvyššia, je i rýchlosť depozície najvyššia. Postupujúcim časom sa táto rýchlosť znižuje kvôli narastajúcemu elektrickému odporu v dôsledku tvorby depozitu [15]. V móde konštantného prúdu sa postupom času depozície zvyšuje napätie v dôsledku znižovania koncentrácie častíc v suspenzii, ktoré zvýši odpor [16].

2.4.6 Vplyv rozpúšťadla

Pre EPD je možné použiť dva typy rozpúšťadiel: vodné a alkoholové. Vodné rozpúšťadlá majú výhodu v jednoduchšej príprave stabilných suspenzií a regulácii náboja na povrchu keramickej častice pomocou zmeny pH vodného roztoku. Voda je taktiež vhodnejšia z pohľadu životného prostredia. Nevýhodou vodných roztokov je elektrolyza vody, ktorá pôsobí súbežne s EPD. Elektrolyza vody spôsobí vylučovanie bublín plynu, ktoré znižujú hustotu depozitu.

Alkoholové rozpúšťadlá, medzi ktoré patrí napr. izopropanol, nevykazujú elektrolyzu, takže žiadne bubliny nenarúšajú depozit. Ich výhoda môže ďalej spočívať aj v rýchlom odparení po vytvarovaní keramickeho polotovaru.

2.5 Spekanie keramických materiálov

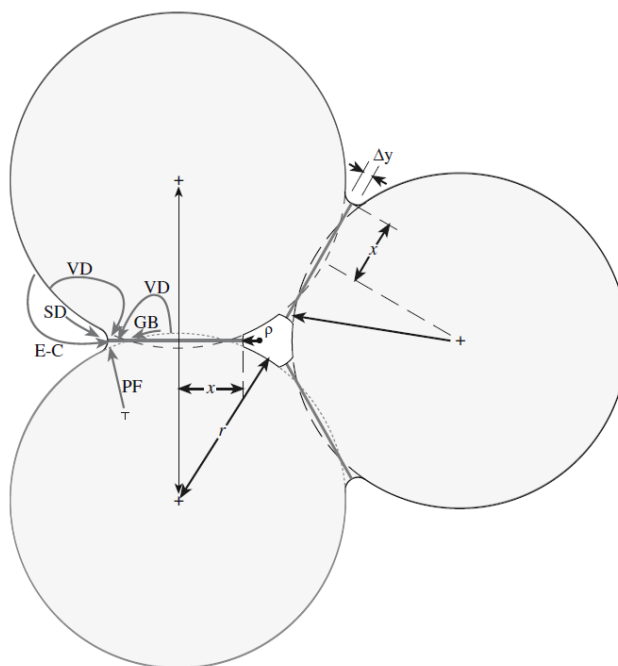
Posledným krokom vo výrobe keramickej súčasti je spekanie. Tento proces spôsobí spojenie častíc prášku bez toho, aby sa roztopili, súčasne dôjde k zvýšeniu relatívnej hustoty a nárastu mechanických vlastností. Nárast hustoty spôsobí zmrštenie telesa, s ktorým je treba počítať pri návrhu rozmerov súčasti pred zahájením jej výroby. Tento proces vyžaduje vysokú teplotu, ktorá umožňuje difúziu častíc.

Hnacou silou spekania je zníženie celkovej energie rozhrania medzi časticami keramickeho prášku. Povrchová energia častíc prášku je väčšia ako povrchová energia hraníc zrn po spekaní. Celková energia rozhrania je daná rovnicou [17]:

$$\Delta(\gamma^{sg} S) = \Delta\gamma^{sg \rightarrow ss} S + \gamma^{sg} \Delta S, \quad (5)$$

kde γ^{sg} [J] je povrchová energia rozhrania medzi časticami keramickeho prášku a vzduchom, $\Delta\gamma^{sg \rightarrow ss}$ [J] je zmena povrchovej energie pri vzniku hraníc zrn počas spekania, S je povrch keramickeho prášku a $\Delta S [\text{m}^2]$ je celková zmena povrchu rozhrania medzi časticami prášku a vzduchom spôsobená hrubnutím zrna. Členy na pravej strane rovnice 5 sú záporné, čo

znamená, že na znižovanie povrchovej energie prispieva spekanie práškových častíc aj hrubnutie zrna.



Obr. 7 Spekanie troch častíc, je možné vidieť difúzne cesty od hraníc zrna do krčku. V strede je zobrazená tvorba póru. [3]

Spekanie prebieha pomocou difúzneho presunu atómov po povrchu a medzi časticami. Proces je možné rozdeliť na tri stupne. Začiatkový stupeň nastáva po dosiahnutí dostatočne vysokej teploty, kedy sa začnú difúznymi procesmi medzi časticami vytvárať krčky, ako je možné vidieť na Obr. 7. Zmrštenie v tejto fáze sa pohybuje v jednotkách percent [18]. Prostredný stupeň začína v momente keď póry dospejú do rovnovážnych stále spojených tvarov. Zhutnenie nastáva zmrštením pórov na zníženie ich prierezu. Eventuálne začnú byť póry nestabilné, čo spôsobí vznik izolovaných pórov. Tento stupeň zaberá väčšinu času spekania, končí v momente dosiahnutia relatívnej hustoty ~90% [18]. Finálny stupeň pozostáva zo zmršťovania izolovaných pórov, čím je možné dosiahnuť relatívnu hustotu nad ~90% [18].

2.6 Hodnotenie vlastností keramických materiálov

Pri keramických piezomateriáloch hodnotíme najmä ich chemické zloženie, mikroštruktúru, fyzikálne, mechanické a elektrické vlastnosti. Z tohto pohľadu používame analýzu rentgénovej difrakcie, meriame relatívnu hustotu, pórovitosť, veľkosť zrna, tvrdosť, a piezoelektrický koeficient pripravených keramik.

2.6.1 Rentgénová difrakcia

Rentgénová difrakcia je univerzálna metóda na zisťovanie chemické podstaty kryštalických materiálov. Princíp metódy je založený na difrakcii rentgénových lúčov na kryštalickej mriežke vzorky, pričom uhol zdroja rentgénového žiarenia a detektora voči vzorke sa plynule mení. Difrakčné spektrum pozostáva z difraktovaných intenzít žiarenia pri

danom uhle. Toto spektrum sa následne porovná s databázou známych spektier a určí sa chemické zloženie vzorky.

2.6.2 Meranie relatívnej hustoty

Archimedova metóda je metóda používaná na zisťovanie relatívnej hustoty keramickej vzorky pomocou trojitého váženia. Po dokonalom vysušení vzorky, sa vzorka zváži, aby sa následne vložila v nádobe do exsikátora, kde je po 30 min vystavená vákuu. Potom dochádza za stálej prítomnosti vákuu k jeho zmočeniu definovanou kvapalinou, najčastejšie vodou. Po 30 minútach sa nádoba so vzorkou zavzdušní a vzorka sa nechá ďalších 30 minút odstáť. Takto pripravená vzorka sa zváži najprv ponorená do kvapaliny a potom sa zváži s osušeným povrchom. Tieto údaje sa použijú na výpočet teoretickej hustoty vzorky, podľa vzorca:

$$\rho_{rel} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{teor}}, \quad (6)$$

kde ρ_{rel} [-] je relatívna hustota vzorky, m_1 [g] je hmotnosť suchej vzorky, m_2 [g] je hmotnosť vzorky vo vode, m_3 [g] je hmotnosť osušenej vzorky, ρ_{teor} [g/cm³] je teoretická hustota daného keramického materiálu a ρ_{H_2O} je hustota vody. Táto hustota je určená vzťahom:

$$\rho_{H_2O} = \left(\frac{0,997 - 0,9984}{5 \cdot (T_{H_2O} - 20)} \right) + 0,9984, \quad (7)$$

kde T_{H_2O} [°C] je teplota vody.

2.6.3 Meranie pórovitosti

Ortuťová porozimetria je metóda na meranie pórovitosti telies, ktoré majú otvorenú pórovitosť, tzn. póry sú prepojené medzi sebou a s povrchom telesa [3]. Princíp tejto metódy spočíva v tlakovaní ortuti do pórov materiálu. Ortuť je nezmáčavá kvapalina, ktorá vnikne do pórov iba za zvýšeného tlaku. Kapilárny tlak závisí na polomere póru, takže pri obmeňovaní tlaku sa naplnia póry len do určitej veľkosti. Tento systém umožňuje zmerať veľkosť pórov a rozloženie veľkosti pórov. Pre meranie sa sleduje závislosť medzi tlakom a objemovým úbytkom ortuti. Porovnaním objemu ortuti pri atmosférickom a zvýšenom tlaku sa zisťuje objem ortuti, ktorá vnikla do pórov telesa.

2.6.4 Meranie strednej veľkosti zrna

Stredná veľkosť zrna sa meria na snímkach z mikroskopu, kde sú zviditeľnené hranice zrn. Najbežnejšie používaná je lineárna priesečníková metóda. Táto metóda je založená, pri znalosti mierky snímku, na kreslení úsečiek s definovanou dĺžkou skrz zrna a počítaní počtu hraníc prechádzajúcich jednotlivými úsečkami. Podobne je možné použiť i iné metódy, ktoré sú založené na počítaní zrn pretínajúcich kružnicu, štvorec alebo obdĺžnik. Alternatívne sa dá tiež použiť prístup pomocou metód obrazovej analýzy.

2.6.5 Meranie tvrdosti

Meranie tvrdosti je metóda založená na vtlačaní indentora do povrchu vzorky. V prípade keramických materiálov sa najčastejšie na meranie tvrdosti používa metóda podľa Vickersa, kde sa tvrdosť vypočíta zo sily a veľkosti plochy vpichu. Medzi menej bežné metódy merania tvrdosti patrí Martensova metóda merania tvrdosti. Ako indentor sa používa diamantový štvorboký ihlan s vrcholovým uhlom 136° ako pre tvrdosť podľa Vickersa. Z maximálnej hĺbky

a známeho tvaru indentoru sa vypočíta plocha dotyku indentoru a vzorky. Hodnota tvrdosti je vypočítaná z hodnoty maximálnej sily a plochy dotyku.

2.6.6 Meranie piezoelektrického koeficientu

Meranie piezoelektrických vlastností je možné rozdeliť na priame a nepriame. Frekvenčná metóda je priama metóda merania piezoelektrických vlastností, vynikajúca svojou presnosťou. Funguje na princípe merania rezonančnej frekvencie. Táto metóda má nevýhodu v nutnosti výroby celej sady vzoriek s rôznym tvarom. Najbežnejšia metóda na meranie piezoelektrických vlastností je laserová interferometria. Táto nepriama metóda je založená na meraní posunu povrchu vzorky po privedení elektrického napätia. Pre meranie sa vyžaduje vysoké rozlíšenie interferometra, ktoré by malo byť v jednotkách nm. Laserová interferometria sa používa na meranie piezoelektrických koeficientov d_{31} a d_{33} . Nevýhodou meracieho zariadenia je vysoká citlivosť na vibrácie, ktoré výrazne ovplyvňujú výsledky merania. [19]

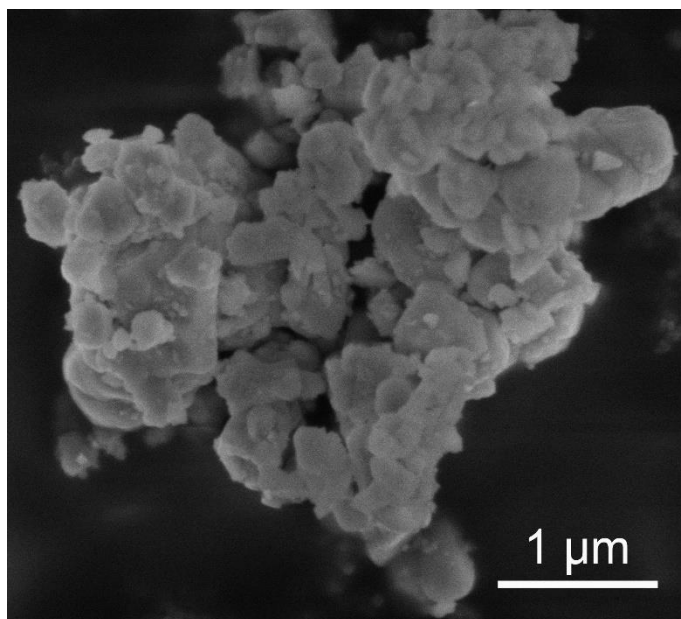
3. Ciele práce

Študent z dostupnej zahraničnej literatúry načerpá základne poznatky o princípoch a javoch spojených s pokročilými tvarovacími metódami a keramickými materiálmi s piezojavom. Získané informácie použije v experimentálnej časti, kde sa bude venovať príprave keramických piezomateriálov predovšetkým metódou elektroforetickej depozície. Pripravené materiály bude hodnotiť z hľadiska hustoty, fázového zloženia, mikroštruktúry, mechanických a elektrických vlastností. Svoje výsledky, vrátane teoretickej rešerše, vhodne doplnené o diskusiu následne spracuje do bakalárskej práce.

4. Experimentálna časť

4.1 Příprava piezokeramického prášku

Keramický prášok so zložením $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ bol syntetizovaný zo zmesi 99,9% BaCO_3 , 99,9% CaCO_3 , 99,9% ZrO_2 a 99,9% TiO_2 pomocou reakcie v tuhom stave. Zmes bola mletá v guľovom mlyne spolu s deionizovanou vodou po dobu 24 h a následne bola sušená na teplote 100°C po dobu 24 h. Zmes bola preosiata cez sito s jemnosťou $300\text{ }\mu\text{m}$, kalcinovaná na teplote 1100°C po dobu 4 h a následne mletá v deionizovanej vode po 48 h. Takto pripravený prášok, ukázaný na Obr. 8, bol sušený pri 100°C po 24 h. Prášok bol podrobený štúdiu jeho fázového zloženia pomocou rentgénovej difrakčnej analýzy (SmartLab, Rigaku, Japonsko).



Obr. 8 SEM fotografia syntetizovaného BCZT prášku.

4.2 Příprava suspenzie

Suspenzia na EPD bola namiešaná so zložením 15 hm% BCZT prášku, 12,75 hm% kyseliny monochlóroctovej (Merck, Nemecko) a 72,25 hm% izopropanolu (Lachner, Česká republika). Následne bola suspenzia mletá po dobu 30, 120 a 240 min v planetárnom guľovom mlyne s guľičkami a nádobou zo ZrO_2 . Stredná veľkosť keramických častíc bola zmeraná pred a po procese mletia na analyzátore LA950 (Horiba, Japonsko) a elektrická vodivosť suspenzií bola zmeraná pomocou konduktometra SevenCompact S230 (Mettler Toledo AG, Švajčiarsko).

4.3 Elektroforetická depozícia

Pripravená suspenzia sa naliata do sklenenej elektroforetickej cely, v ktorej boli umiestnené dve elektródy z nehrdzavejúcej ocele, každá s plochou 18.2 cm^2 a so vzájomnou vzdialenosťou 26 mm. Následne bola spustená depozícia v móde konštantného elektrického prúdu s nastavenou hodnotou jednosmerného prúdu s veľkosťou 5 mA. Depozícia trvala 60 min, pričom každých 5 min bola zastavená a suspenzia premiešaná pre zamedzenie prípadnej sedimentácie BCZT častíc na dno cely. V tomto prerušení bola elektróda s depozitom zvážená. Po skončení depozície bol depozit s elektródou umiestnený do exsíkátora a sušený pri teplote 25°C po dobu 24 h.

4.4 Spracovanie green body

Po vysušení boli depozity odobrané z elektródy. Následne boli vyžíhané v peci na teplote 800°C s dobou výdrže 2 h a rýchlosťou ohrevu 2°C/min z dôvodu odstránenia zvyškov organických zlúčenín a pre dosiahnutie manipulačnej pevnosti. Vyžíhané vzorky boli podrobené meraniu relatívnej hustoty na laboratórnych váhach AG 64 (Mettler Toledo, USA) a pórovitosti na prístroji PoreMaster 60 (Quantachrome Instruments, USA).

4.5 Spekanie

Vzorky boli spekané pri teplotách 1250°C, 1300°C, 1350°C a 1400°C po dobu 2 h s rýchlosťou ohrevu 5°C/min v peci HT 08/17 (Nabertherm, Nemecko). Po vypálení bola zmeraná relatívna hustota pomocou Archimedovej metódy. Na vypálených vzorkách boli zmerané piezoelektrické vlastnosti nepriamou metódou pomocou prístroja aixPES (aixACCT Systems, Nemecko). Vzorky zaliaté do polystyrénu boli brúsené a leštené na prístroji TegraPol-25 (Struers, Nemecko).

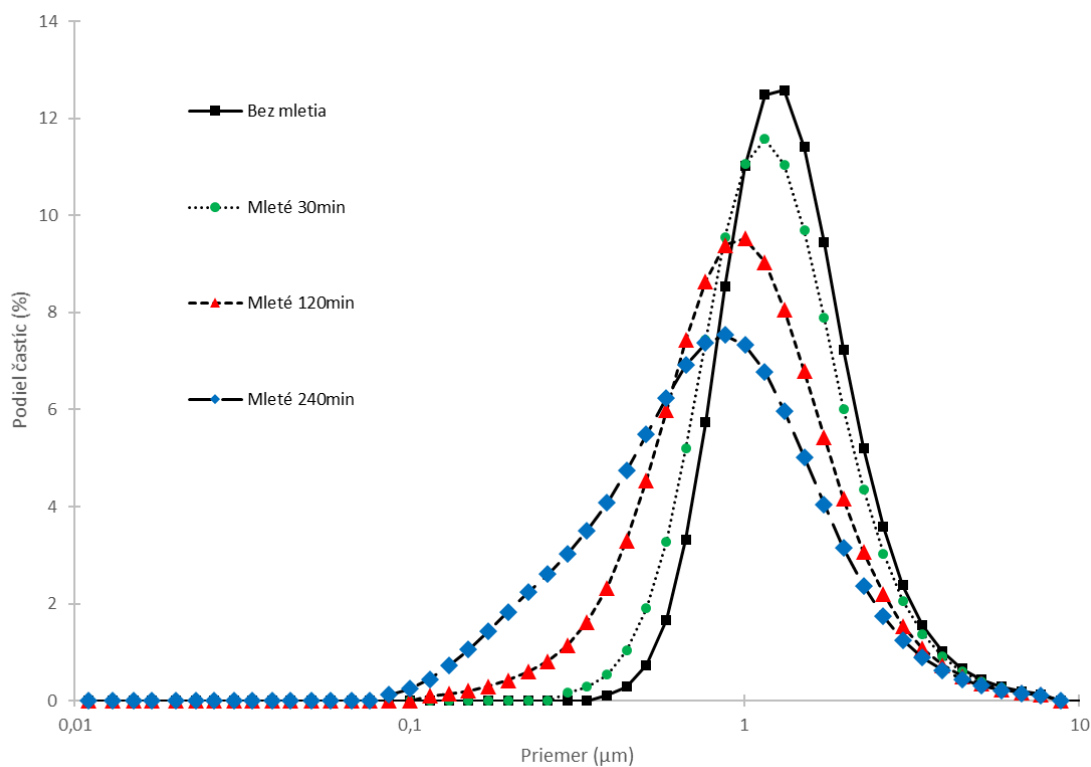
4.6 Meranie vlastností

Tvrdosť podľa Martensa bola meraná na prístroji ZHU0,2 (Zwick/Roell, Nemecko) s použitím záťažnej sily s veľkosťou 50N a dobou výdrže 12 s na vzorkách s tepelne leptaným povrchom. Tepelné leptanie prebiehalo na teplote 100°C pod teplotou spekania s dobou výdrže 5 min a rýchlosťou ohrevu 20°C/min. Mikroštruktúra vzoriek bola skúmaná pomocou rastrovacieho elektronového mikroskopu Verios 460L (FEI, Česká Republika) a zo snímkov bola zmeraná priemerná veľkosť zrna. Meranie bolo prevedené pomocou lineárnej priesečníkovej metódy, pričom sa každá vzorka hodnotila z 5 snímkov. Výsledky merania boli vynásobené korekčným koeficientom 1,56 [20].

5. Výsledky a diskusia

5.1 Veľkosť keramických častíc

Koloidné suspenzie keramického prášku BCZT a stabilizátora a izopropanolu boli pred EPD podrobené vysokoenergetickému mletiu v planétovom mlyne po dobu v rozmedzí 30 až 240 min. Distribúcia veľkosti častíc syntetizovaného BCZT prášku a prášku upraveného mletím je ukázaná na Obr. 9. Z obrázku je zrejmé, že syntetizovaný prášok mal najvyššiu strednú veľkosť častíc, ktorá dosiahla hodnoty $1,2\text{ }\mu\text{m}$. Pri aplikácii mlejnej sily bolo dosiahnuté zníženie tejto hodnoty na $1,1\text{ }\mu\text{m}$. V priebehu ďalšieho mletia po dobu 120 a 240 min bola stredná veľkosť častíc znížená na $0,9\text{ }\mu\text{m}$, resp. $0,8\text{ }\mu\text{m}$. Z výsledkov vyplýva, že stredná distribúcia veľkosti častíc bola závislá na dobe mletia suspenzie a mletie suspenzie v planetárnom mlyne viedlo k zníženiu strednej veľkosti častíc až o 33%.



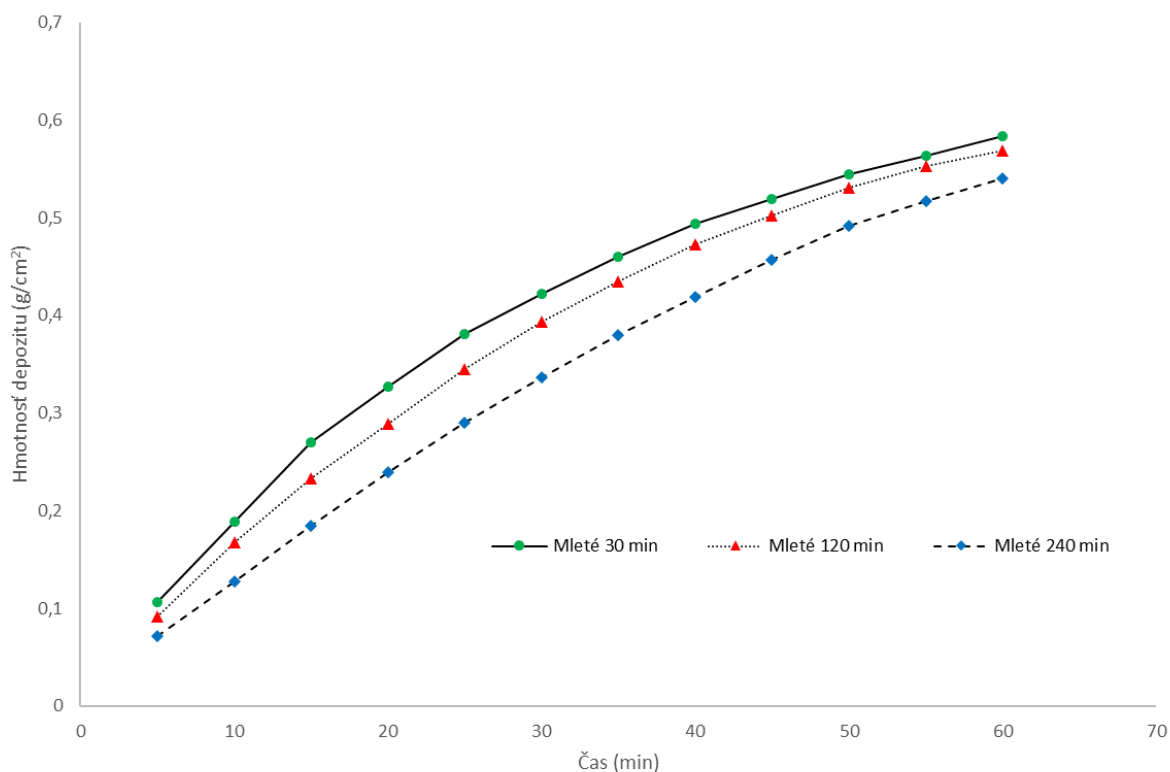
Obr. 9 Distribúcia veľkosti častíc syntetizovaného BCZT prášku a prášku upraveného mletím po 30, 120 a 240 min.

5.2 Elektroforetická depozícia

V pripravených suspenziách sa sledoval vplyv elektrickej vodivosti suspenzie na rýchlosť depozície. Rýchlosť depozície sa s rastúcou elektrickou vodivosťou znižovala. Vodivosť suspenzie mletej po 30 min bola $5,74 \mu\text{S/cm}$, pre 120 min mletú suspenziu bola nameraná elektrická vodivosť $7,18 \mu\text{S/cm}$ a 240 min mletá suspenzia mala elektrickú vodivosť $8,01 \mu\text{S/cm}$.

Na Obr. 10 sú zobrazené kinetické krivky EPD, tj. prírastky hmotnosti depozitu v čase depozície, kde je možné vidieť, že dlhšie mleté vzorky, ktoré majú vyššiu vodivosť sa depozitujú pomalšie. Taktiež je viditeľný všeobecný pokles rýchlosti s časom depozície, čo je dôsledkom znižovania koncentrácie častíc v roztoku [1]. Zvýšenie elektrickej vodivosti suspenzie v dôsledku predlžovania času mletia bolo pravdepodobne spôsobené zvýšením množstva aktívnych centier a možností viazania sa kyseliny monochloroctovej na povrchu BCZT častíc podľa mechanizmu predstaveného Cihlářem a kol. [21]. Podľa tohto mechanizmu predpokladáme, že sa kyselina monochloroctová adsorbovala na povrch častíc prášku pomocou väzby C-Cl a v prípade vyššieho množstva aktívnych povrchov na BCZT časticiach sa disociovalo viac karboxylových skupín. Z tohto dôvodu boli do suspenzie vylučované vodíkové ióny, ktoré spôsobili zvýšenie elektrickej vodivosti.

Je potrebné spomenúť, že bola vykonaná i depozícia nemletého prášku, avšak nedošlo k tvorbe uspokojivého depozitu. Pripravená suspenzia bola nestabilná, rýchlo sedimentovala a iba časť BCZT častíc sa podieľala na depozícii. Výsledkom bol nerovnomerný depozit, s malou hrúbkou na vrchnej časti depozičnej elektródy a mnohonásobne väčšou na spodnej časti depozičnej elektródy. Z tohto je možné usúdiť, že mletie suspenzie má na stabilitu suspenzie a tým pádom na elektroforetickú depozíciu výrazný vplyv.

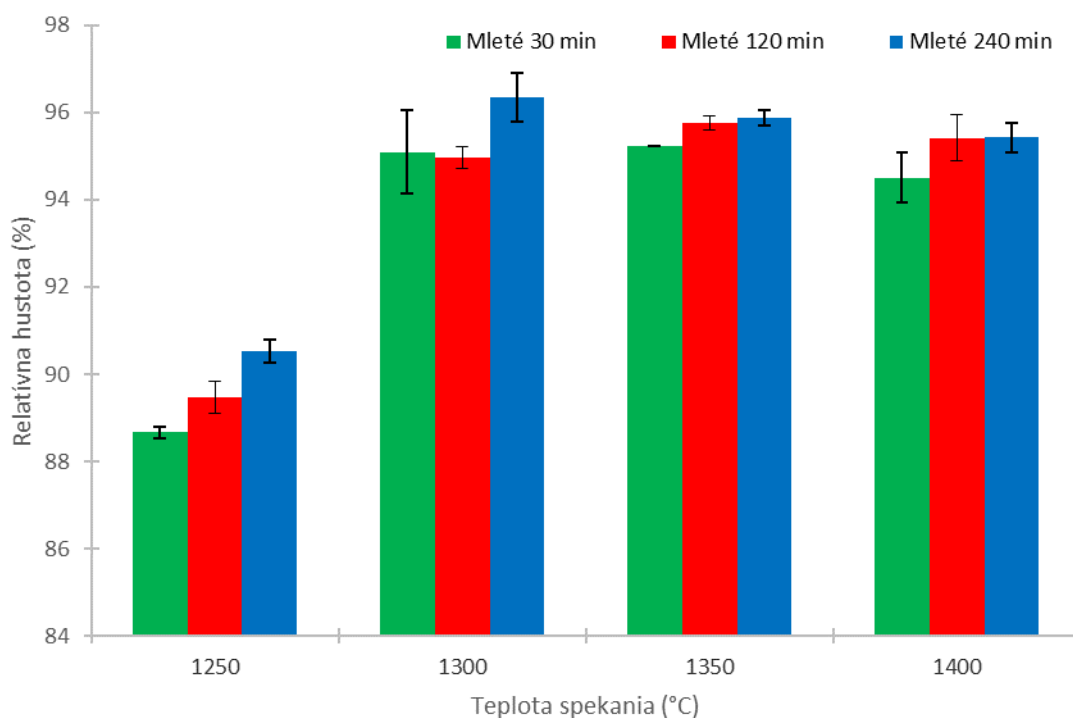


Obr. 10 Závislosť prírastku hmotnosti depozitu na čase depozície pre rôzne dlho mleté suspenzie.

5.3 Hustota žíhaných a spekaných keramik

Pripravené depozity boli po vysušení vyžíhané a bola na nich zmeraná relatívna hustota, ktorá s časom mletia suspenzií rástla. Relatívna hustota depozitu pripraveného z 30 min mletej suspenzie bola 41,8%, zatiaľ čo depozit pripravený z 120 min mletej suspenzie dosiahol relatívnu hustotu o 4,9% vyššiu, t.j. 46,7%. Najvyššia relatívna hustota 47,4% bola nameraná na depozite pripravenom z 240 min mletej suspenzie. Rast relatívnej hustoty s časom mletia bol spôsobený zvýšením elektrickej vodivosti. Zvýšená elektrická vodivosť spôsobila pomalšiu rýchlosť EPD, pri ktorej mali častice viac času zaujať výhodnejšiu polohu vo formovanej vrstve keramiky, čo viedlo k lepšiemu usporiadaniu častíc a nárastu hustoty [15].

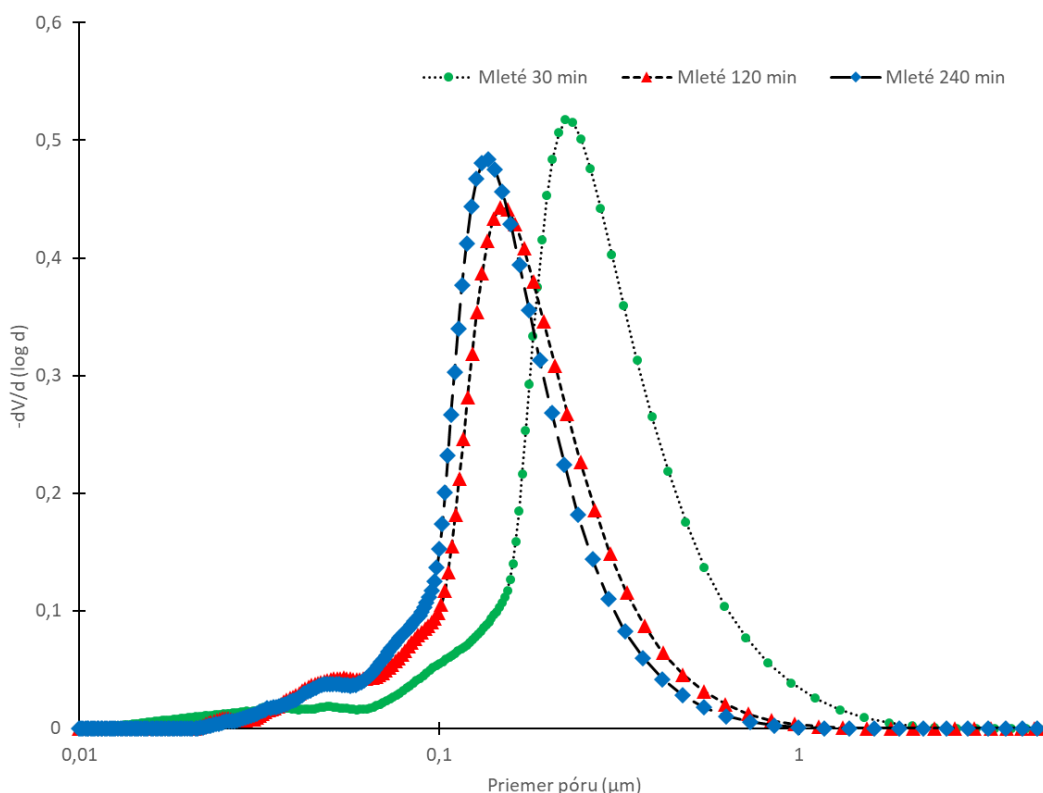
Hustota spekaných vzoriek je zobrazená na Obr. 11. Výsledky ukazujú, že hustota BCZT keramik rástla s dobou úpravy prášku mletím. Druhým pozorovaným trendom bol rast hustoty s rastúcou teplotou spekania, kde však došlo pri teplote 1400°C k miernemu poklesu. Z obrázku je zrejmé, že najvyššia hustota 95,9% bola dosiahnutá pri teplote 1350°C. Bolo to spôsobené zmenšením rozmeru častíc a zvýšením ich povrchu pri mletí, čo urýchľuje spekanie pri nižších teplotách [22]. Na druhej strane bol pokles hustoty pozorovaný pri najvyššej teplote spekania pravdepodobne spôsobený uprednostnením rastu zrna pred finálnym zhutnením [23].



Obr. 11 Závislosť relatívnej hustoty vzoriek na teplote spekania.

5.4 Pórovitosť

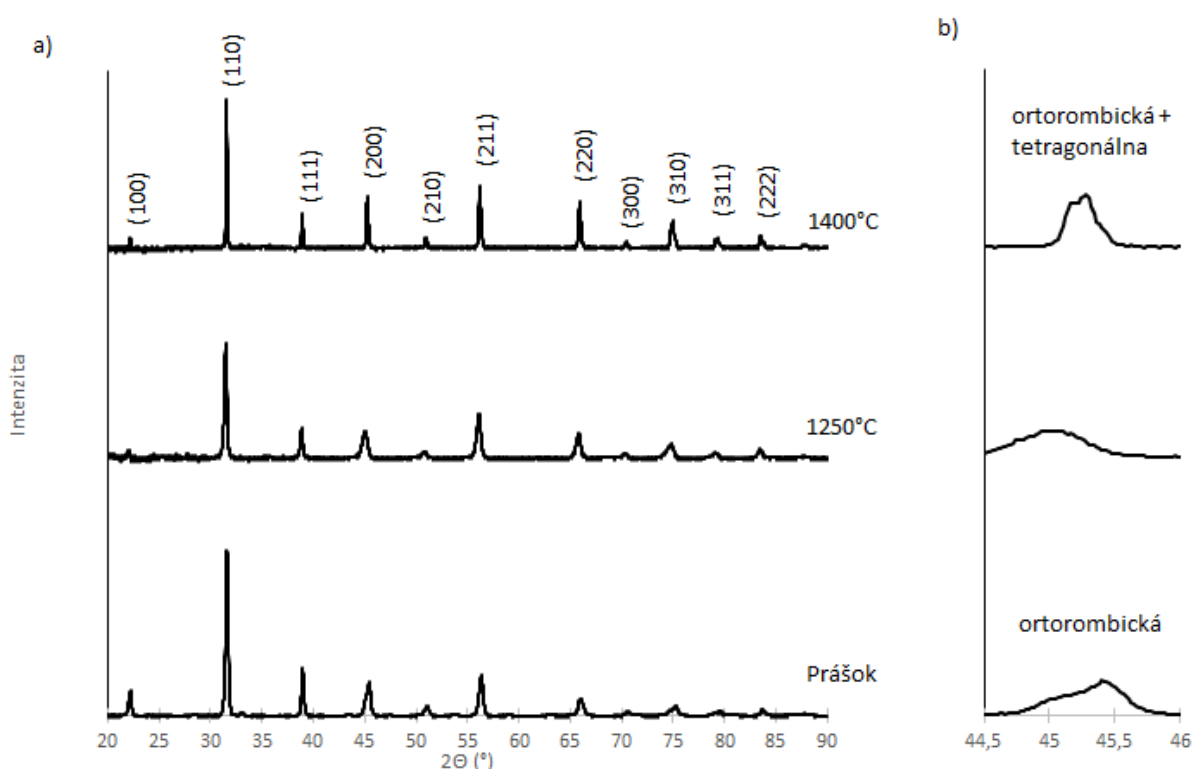
Pórovitosť keramických materiálov má výrazný vplyv na ich mechanické vlastnosti [3]. Rozloženie veľkosti pórov z merania ortuťovou porozimetriou je ukázané na Obr. 12. Z grafu vyplýva, že priemerná veľkosť pórov klesala s rastúcim časom mletia. Stredná veľkosť póru depozitu pripraveného z 30 min mletej suspenzie bola $0,22\ \mu\text{m}$, nasledovaná hodnotami $0,15\ \mu\text{m}$ a $0,14\ \mu\text{m}$ platnými pre depozity mleté 120 min a 240 min pred EPD. Je potrebné spomenúť, že vzorka pripravená zo suspenzie mletej po dobu 30 min mala distribúciu veľkosti pórov porovnateľnú so vzorkami lisovanými v jednosoom lise a v studenom izostatickom lise [24]. Z tohto výsledku vyplýva, že úpravou prášku mletím v suspenzii pred EPD je možné dosiahnuť keramické teleso lepšie zhutnené, ako pri použití iných metód tvarovania, ktoré v svojom procese používajú vysoké tlaky.



Obr. 12 Distribúcia veľkosti pórov pre keramiky pripravenej z rôzne dlho mletých suspenzií.

5.5 Rentgénová difrakčná analýza

Na Obr. 13a) sú zobrazené RTG difraktogramy BCZT prášku a keramik spekaných pri najnižšej (1250°C) a najvyššej (1400°C) teplote spekania. Pri všetkých vzorkách bola detekovaná iba jedna perovskitová fáza. Neprítomnosť sekundárnych fáz ukazuje na dobre optimalizovaný proces syntézy BCZT prášku bez reakčných zvyškov a na zanedbateľnú kontamináciu od mlecích telies počas mletia suspenzií. Píky v spektre sú ostré a odlišiteľné, čo vypovedá o vysokej kryštalickosti a homogenite vzoriek [25]. Na Obr. 13b) je priblížená časť spektra v okolí uhla 2θ 45°. Pri tomto priblížení je patrná prítomnosť iba ortorombickej fáze v BCZT prášku, avšak so zvyšujúcou sa teplotou spekania sa vrchol rozdeľuje na dve časti, čo znamená prítomnosť ortorombickej a tetragonálnej fázy. Porovnateľné chovanie už bolo také pozorované na podobných typoch materiálov [24; 26].

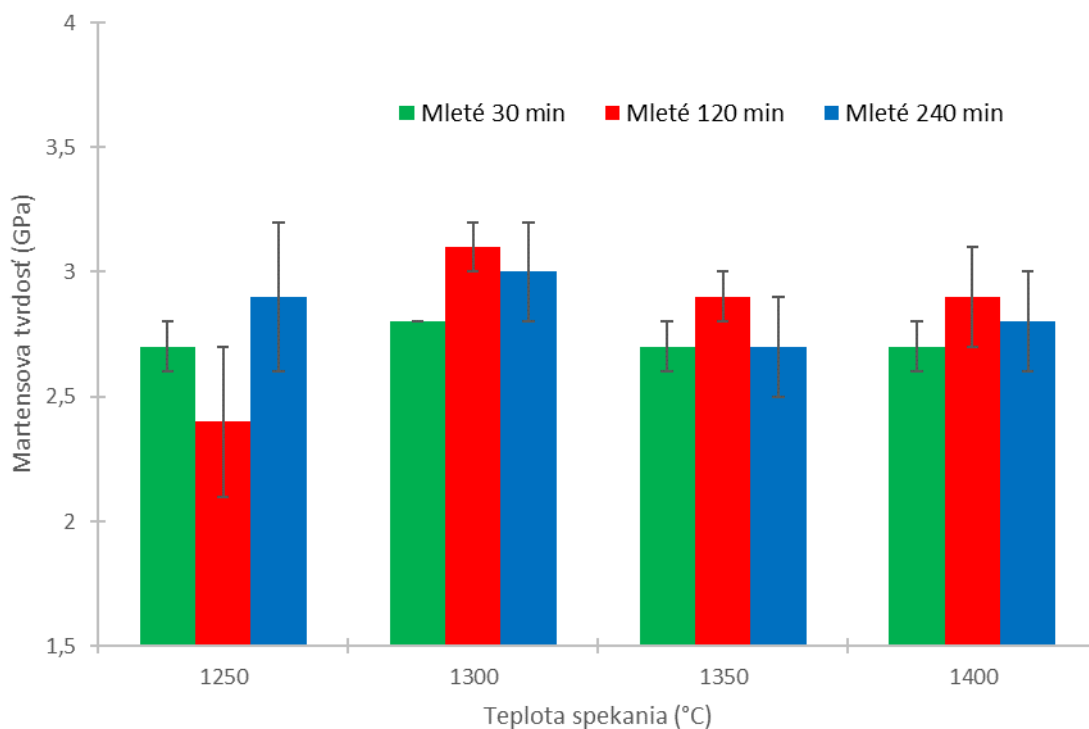


Obr. 13 RTG difrakčné spektrá pre a) syntetizovaný prášok a piezokeramiky, ktoré boli pripravené zo suspenzie mletej 30 min (a spekané na 1250°C) a zo suspenzie mletej 240 min (a spekané na 1400°C) a b) detail pre uhol 2θ 44,5-46,0°.

5.6 Tvrdosť

Tvrdosť patrí medzi základné mechanické vlastnosti hodnotené na nových typoch materiálov. Napriek tomu nie sú momentálne základné informácie o mechanických vlastnostiach BCZT keramiky v literatúre dostupné, s výnimkou niekoľkých výsledkov získaných pomocou nanoindentácie [27-29].

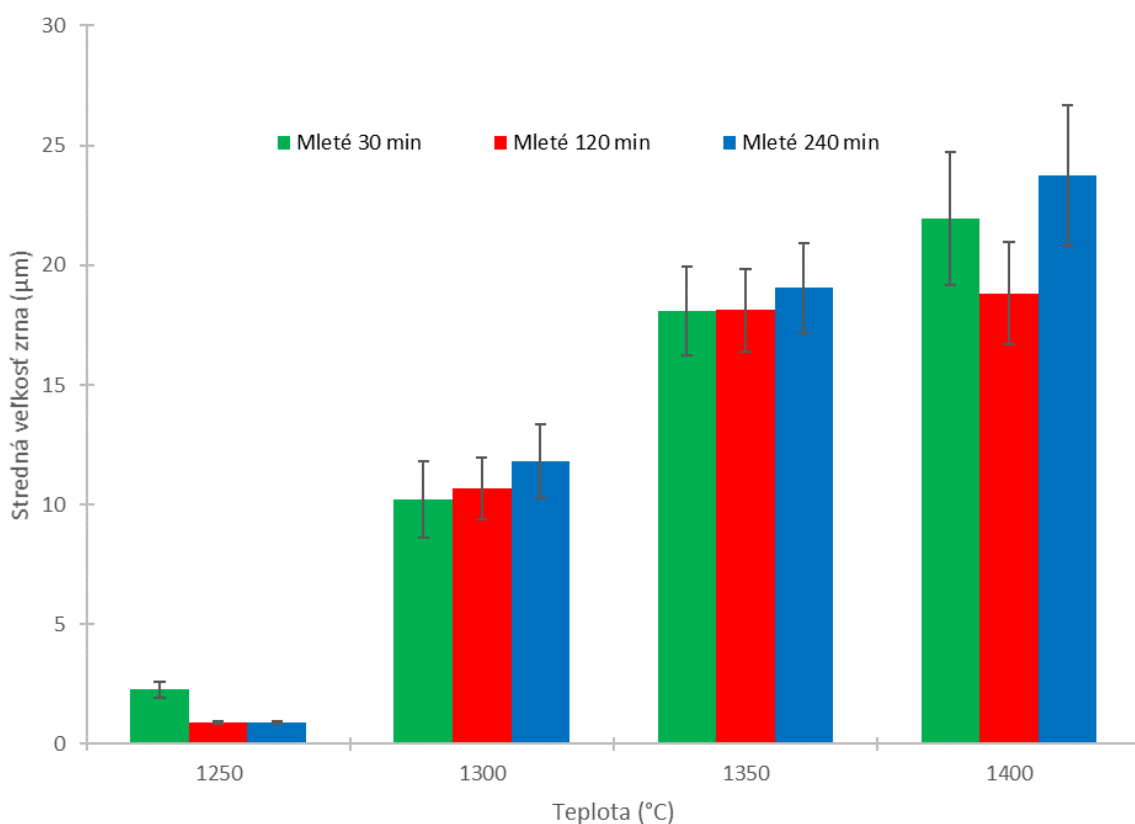
Z tohoto dôvodu bola zmeraná na pripravených vzorkách tvrdosť podľa Martensa. Závislosť tvrdosti na teplote spekania je zobrazená na Obr. 14. Maximálna hodnota tvrdosti 3,1 GPa bola dosiahnutá pri teplote 1300°C a čase mletia 120 min. Tvrdosť vzoriek mala podobný trend ako relatívna hustota, keďže mechanické vlastností keramik sú dané veľkosťou zrna, pórovitosťou a prítomnosťou sekundárnych fáz. V prípade jednofázových keramik sa tvrdosť zvyšuje so znižujúcou sa vnútornou pórovitosťou [30].



Obr. 14 Závislosť Martensovej tvrdosti na teplote spekania.

5.7 Veľkosť zrna

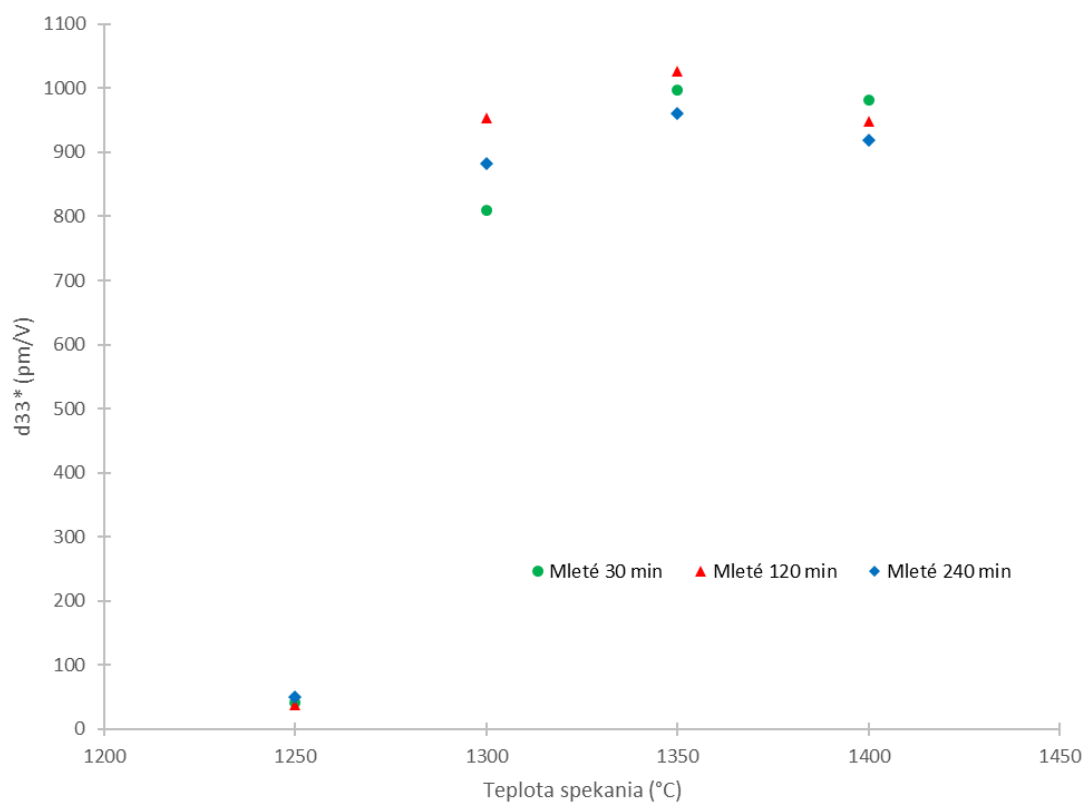
Veľkosť zrna ovplyvňuje mechanické i piezoelektrické vlastnosti keramik. Stredná veľkosť zrna v závislosti na teplote spekania je ukázaná na Obr. 15. S rastúcou teplotou spekania rástla stredná veľkosť zrna. Pri teplote spekania 1250°C sa stredná veľkosť zrna pohybovala v jednotkách μm . Zvýšenie teploty spekania na hodnotu 1300°C znamenalo nárast strednej veľkosti zrna do oblasti 10-12 μm . Pri tejto teplote sa začína prejavovať trend väčších zrn s predlžujúcou sa dobou mletia. Ďalšie zvýšenie teploty spekania na 1350°C zvýšilo strednú veľkosť zrna na hodnoty v rozsahu 18-19 μm . Finálna teplota spekania 1400°C znamenala nárast strednej veľkosti zrna až na maximálnu hodnotu 24 μm , ktorá bola dosiahnutá na vzorke mletej 240 min. Stredná veľkosť zrna sa s rastúcou dobou mletia pri rovnakej teplote spekania zväčšovala, avšak pri teplote 1250°C tento trend neplatí, čo môže byť spôsobené príliš nízkou teplotou spekania, pri ktorej ešte nenastal rast zrn. Tým pádom kratšie mletá suspenzia s väčšou strednou veľkosťou častíc vykazuje hrubšie zno.



Obr. 15 Stredná veľkosť zrna v závislosti na teplote spekania.

5.8 Piezoelektrické vlastnosti

Najdôležitejšie vlastnosti piezoelektrických materiálov sú ich elektrické vlastnosti. V tejto práci bol kladený dôraz iba na vyhodnotenie piezoelektrického koeficientu d_{33}^* . Hodnoty piezoelektrického koeficientu d_{33}^* meraného nepriamou metódou v závislosti od teploty spekania sú zobrazené na Obr. 16. Medzi teplotami 1250°C a 1300°C došlo k významnému nárastu hodnoty piezoelektrického koeficientu d_{33}^* . S nárastom teploty na 1350°C bolo dosiahnuté maximum, pri ďalšom zvyšovaní teploty spekania bol zaznamenaný jemný pokles hodnoty piezoelektrického koeficientu. Najvyššia hodnota piezoelektrického koeficientu $d_{33}^* = 1027 \text{ pm/V}$ bola dosiahnutá pri teplote 1350°C. Z pohľadu veľkosti zrna boli dosiahnuté najlepšie výsledky pri hodnotách strednej veľkosti zrna v rozsahu 15 až 20 μm , čo zodpovedá i iným výsledkom nájdených v literatúre [23; 24; 31]. Z literatúry ďalej vyplýva, že pri veľkosti zrna do 20 μm dochádza k zvýšeniu elektromechanických vlastností BCZT [32]. Maximálna hodnota piezoelektrického koeficientu $d_{33}^* = 1027 \text{ pm/V}$ pri nameranej strednej veľkosti zrna 18,1 μm je jedna z najvyšších nameraných na tomto type keramiky pomocou podobnej meracej metódy [33-35]. Toto dokazuje, že po optimalizácii procesu je pomocou EPD možné vytvoriť piezokeramické materiály, ktoré dosahujú vysoké vlastnosti pri použití nižších teplôt spekania.



Obr. 16 Závislosť piezoelektrického koeficienta d_{33}^* na teplote spekania.

6. Záver

V teoretickej časti tejto práce bol stručne popísaný piezoelektrický jav, predstavené olovnaté PZT keramiky a bezolovnaté BaTiO_3 , $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ (BCZT) keramiky. Bola vypracovaná rešerš na tému prípravy keramických materiálov od mletia, cez tvarovanie až po spekanie, s dôrazom na mokré tvarovanie pomocou elektroforetickej depozície. Boli predstavené metódy na hodnotenie základných vlastností piezokeramik.

V experimentálnej časti bol $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ prášok vyrobený reakciou v tuhej fáze mletý v suspenzii obsahujúcej izopropanol a kyselinu monochloroctovú po dobu od 30 do 240 min. Zo suspenzií boli úspešne pripravené keramické polotovary pomocou elektroforetickej depozície, pričom elektroforetická depozícia bola pre tvarovanie BCZT prášku použitá vôbec po prvý krát. Bol študovaný vplyv doby mletia na vodivosť suspenzií a kinetiku depozičného procesu. Na žíhaných a spekaných depozitoch boli vykonané analýzy štruktúrneho zloženia, pórovitosti, hustoty, mikroštruktúry, mechanických a elektrických vlastností. Z výsledkov vyplýva, že vzorky pripravené vysokoenergetickým mletím a elektroforetickou depozíciou môžu byť spekané i pri relatívne nízkej teplote (1350°C), aby dosiahli relatívne vysokou hustotu až 95,9%, tvrdosť v rozmedzí 2,6-3,1 GPa a vysoký piezoelektrický koeficient d_{33}^* až 1027 pm/V.

7. Literatúra

- [1] BESRA, Laxmidhar a Meilin LIU. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*. 2007, 52(1), 1-61. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>. ISSN 0079-6425. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642506000387>
- [2] YANG, Jiashi. *An introduction to the theory of piezoelectricity*. New York: Springer, 2005. ISBN 0387235736.
- [3] CARTER, C. a M. NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. New York: Springer, 2007. ISBN 0387462708.
- [4] JAFFE, Bernard, William COOK a Hans JAFFE. *Piezoelectric ceramics*. New York: Academic Press, 1971. ISBN 0123795508.
- [5] UCHINO, Kenji. *Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology: Science and Technology*. Cambridge: Elsevier Science, 2010. DOI: 10.1533/9781845699758. ISBN 978-1-84569-975-8.
- [6] LIU, Wenfeng a Xiaobing REN. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics. *Physical Review Letters*. American Physical Society, 2009, 103(25), 257602---. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.257602. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.257602>
- [7] WANG, Pan, Yongxiang LI a Yiqing LU. Enhanced piezoelectric properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ lead-free ceramics by optimizing calcination and sintering temperature. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011, 31(11), 2005-2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.023>. ISSN 0955-2219. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221911002019>
- [8] LIU, Yingchun, Yunfei CHANG, Fei LI et al. Exceptionally High Piezoelectric Coefficient and Low Strain Hysteresis in Grain-Oriented (Ba, Ca)(Ti, Zr)O₃ through Integrating Crystallographic Texture and Domain Engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*. American Chemical Society, 2017, 9(35), 29863-29871. DOI: 10.1021/acsami.7b08160. ISSN 1944-8244. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08160>
- [9] EL-ESKANDARANY, M. *Mechanical alloying: nanotechnology, materials science and powder metallurgy*. Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2015. ISBN 9781455777525.
- [10] RICHERSON, David. *Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: M. Dekker, 1992. ISBN isbn0-8247-8634-3.
- [11] SATO, Nobuyoshi, Masaharu KAWACHI, Koshichi NOTO, Noriyuki YOSHIMOTO a Masahito YOSHIZAWA. Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited YBCO films. *Physica C: Superconductivity*. 2001, 357-360, 1019-1022. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(01\)00510-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(01)00510-X). ISSN 0921-4534. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092145340100510X>
- [12] FERRARI, B. a R. MORENO. The conductivity of aqueous Al₂O₃ slips for electrophoretic deposition. *Materials Letters*. 1996, 28(4), 353-355. DOI:

- [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(96\)00075-4](https://doi.org/10.1016/0167-577X(96)00075-4). ISSN 0167-577X. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167577X96000754>
- [13] KRÜGER, H., A. KNOTE, U. SCHINDLER, H. KERN a A. BOCCACCINI. Composite ceramic-metal coatings by means of combined electrophoretic deposition and galvanic methods. *Journal of Materials Science*. 2004, 39(3), 839-844. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000012912.96350.d2. ISSN 1573-4803. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000012912.96350.d2>
- [14] ZHANG, Zongtao, Yong HUANG a Zuozhao JIANG. Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol Media. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd (10.1111), 1994, 77(7), 1946-1949. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb07075.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07075.x>
- [15] BASU, Rajendra, Clive RANDALL a Merrilea MAYO. Fabrication of Dense Zirconia Electrolyte Films for Tubular Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd (10.1111), 2001, 84(1), 33-40. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00604.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00604.x>
- [16] FERRARI, B., R. MORENO, P. SARKAR a P.S. NICHOLSON. Electrophoretic deposition of MgO from organic suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000, 20(2), 99-106. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00152-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00152-1). ISSN 0955-2219. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221999001521>
- [17] TRUNEC, Martin a Karel MACA. *Chapter 7 - Advanced Ceramic Processes*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014, s. 123-150. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394619-5.00007-9>. ISBN 978-0-12-394619-5. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123946195000079>
- [18] RAHAMAN, Mohamed. *Sintering of ceramics*. Boca Raton: CRC Press ; Taylor & Francis, 2007, 388 s. : il., čb. fot. ISBN 0-8493-7286-0.
- [19] FIALKA, J. a P. BENEŠ. *Comparison of Methods for the Measurement of Piezoelectric Coefficients*. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. 2013, 62(5), 1047-1057. DOI: 10.1109/TIM.2012.2234576. ISSN 0018-9456.
- [20] MENDELSON, MEL. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd (10.1111), 1969, 52(8), 443-446. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1969.tb11975.x>
- [21] CIHLAR, Jaroslav, Daniel DRDLIK, Zora CIHLAROVA a Hynek HADRABA. *Effect of acids and bases on electrophoretic deposition of alumina and zirconia particles in 2-propanol*. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013, 33(10), 1885-1892. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.017>. ISSN 0955-2219. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095522191300109X>
- [22] HERRING, Conyers. Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena. *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics, 1950, 21(4), 301-303. DOI: 10.1063/1.1699658. ISSN 0021-8979. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1063/1.1699658>

- [23] BAI, Yang, Ales MATOUSEK, Pavel TOFEL, Vijay BIJALWAN, Bo NAN, *Hana HUGHES* a Tim BUTTON. (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃ lead-free piezoelectric ceramics—The critical role of processing on properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, 35(13), 3445-3456. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.010>. ISSN 0955-2219. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221915002265>
- [24] BIJALWAN, Vijay, Pavel TOFEL, Jiří ERHART a Karel MACA. The complex evaluation of functional properties of nearly dense BCZT ceramics and their dependence on the grain size. *Ceramics International*. 2019, 45(1), 317-326. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.169>. ISSN 0272-8842. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218326312>
- [25] CULLITY, B. Elements of x-ray diffraction. 2d ed. Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co., 1978. ISBN 0201011743.
- [26] WU, Yinghong, Fei MA, Jingkui QU, Yang LUO, Jing SONG, Guangye WEI, Yingchun ZHANG a Tao QI. Role of Cu and Y in sintering, phase transition, and electrical properties of BCZT lead-free piezoceramics. *Ceramics International*. 2018, 44(13), 15001-15009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.129>. ISSN 0272-8842. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218312756>
- [27] PRABAHAR, K., R. RANJITH, A. SRINIVAS, S.V. KAMAT, B. MALLESHAM, V.L. NIRANJANI, J. PRAVEEN a Dibakar DAS. Effect of deposition temperature on the microstructure, ferroelectric and mechanical properties of lead free BCZT ceramic thin films. *Ceramics International*. 2017, 43(6), 5356-5361. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.032>. ISSN 0272-8842. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217300391>
- [28] SRINIVAS, A, R.V. KRISHNAIAH, V.L. NIRANJANI, S.V. KAMAT, T. KARTHIK a Saket ASTHANA. Ferroelectric, piezoelectric and mechanical properties in lead free (0.5)Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃–(0.5)(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ electroceramics. *Ceramics International*. 2015, 41(2), 1980-1985. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.127>. ISSN 0272-8842. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214013686>
- [29] COONDOO, Indrani, Neeraj PANWAR, Denis ALIKIN, Igor BDIKIN, Saikh ISLAM, Anton TURYGIN, Vladimir SHUR a Andrei KHOLKIN. A comparative study of structural and electrical properties in lead-free BCZT ceramics: Influence of the synthesis method: Influence of the synthesis method. *Acta Materialia*. 2018, 155, 331-342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.029>. ISSN 1359-6454. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645418303896>
- [30] HOEPFNER, Timothy a E.D CASE. The influence of the microstructure on the hardness of sintered hydroxyapatite. *Ceramics International*. 2003, 29(6), 699-706. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00220-1](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00220-1). ISSN 0272-8842. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884202002201>
- [31] BAI, Wangfeng, Daqin CHEN, Peng LI, Bo SHEN, Jiwei ZHAI a Zhenguo JI. Enhanced electromechanical properties in 001-textured (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ lead-free piezoceramics. *Ceramics International*. 2016, 42(2), 3429-3436. DOI:

- <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.139>. ISSN 0272-8842. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215020453>
- [32] HAO, Jigong, Wangfeng BAI, Wei LI a Jiwei ZHAI. Correlation Between the Microstructure and Electrical Properties in High-Performance (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd (10.1111), 2012, 95(6), 1998-2006. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05146.x. ISSN 0002-7820. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05146.x>
- [33] HAYATI, Raziye, Mohammad BAHREVAR, Touradj EBADZADEH, Virginia ROJAS, Nikola NOVAK a Jurij KORUZA. Effects of Bi₂O₃ additive on sintering process and dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ lead-free piezoceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016, 36(14), 3391-3400. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.033>. ISSN 0955-2219. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221916302734>
- [34] LU, Haowei, Lizhu LIU, Jiaqi LIN, Wenlong YANG, Weijie ZHENG, Ling WENG a Xiaorui ZHANG. Diffuse characteristics and piezoelectric properties of Tb-doped BCZT ceramics with CaCl₂ as sintering aid. *Ceramics International*. 2017, 43(18), 16348-16355. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.008>. ISSN 0272-8842. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884217319387>
- [35] ZHAO, Zhi-Hao, Xiao-Lei LI, Ye-Jing DAI, Meng-Yang YE a Hui-Ming JI. Texture development in Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ lead-free ceramics prepared by reactive template grain growth with different Ba and Ca sources. *Ceramics International*. 2016, 42(16), 18756-18763. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.016>. ISSN 0272-8842. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884216315462>

8. Zoznam skratiek

EPD	Elektroforetická depozícia (electrophoretic deposition)
BCZT	Keramika na bázi $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$
RTG	Rentgénová difrakčná analýza
PZT	Lead zirconate titanate
SEM	Rastrovací elektrónový mikroskop

9. Zoznam obrázkov

- Obr. 1 Schéma štruktúry piezoelektrického materiálu v: a) nezaťaženom stave, b) v zaťaženom stave za vzniku elektrického dipólu. [2]
- Obr. 2 Schéma označenia osí piezoelektrických materiálov. [3]
- Obr. 3 Schéma planetárneho guľového mlyna s naznačenými smermi a osami rotácie. [9]
- Obr. 4 Schéma postupu jednoosého lisovania. [3]
- Obr. 5 Schéma suspenzného liatia: a) naplnenie formy suspenziou, b) vytvorenie kompaktnnej vrstvy, c) vylatie zostatkovej suspenzie, d) čiastočné vyschnutie polotovaru a jeho vybratie z formy.
- Obr. 6 Schéma elektroforetickej depozície: a) katodickej b) anodickej. [1]
- Obr. 7 Spekanie troch častíc, je možné vidieť difúzne cesty od hraníc zrna do krčku. V strede je zobrazená tvorba póru. [3]
- Obr. 8 SEM fotografia syntetizovaného BCZT prášku.
- Obr. 9 Distribúcia veľkosti častíc syntetizovaného BCZT prášku a prášku upraveného mletím po 30, 120 a 240 min.
- Obr. 10 Závislosť prírastku hmotnosti depozitu na čase depozície pre rôzne dlho mleté suspenzie.
- Obr. 11 Závislosť relatívnej hustoty vzoriek na teplote spekania.
- Obr. 12 Distribúcia veľkosti pórov pre keramiky pripravenej z rôzne dlho mletých suspenzií.
- Obr. 13 RTG difrakčné spektrá pre a) syntetizovaný prášok a piezokeramiky, ktoré boli pripravené zo suspenzie mletej 30 min (a spekanej na 1250°C) a zo suspenzie mletej 240 min (a spekanej na 1400°C) a b) detail pre uhol 2θ 44,5-46°.
- Obr. 14 Závislosť Martensovej tvrdosti na teplote spekania.
- Obr. 15 Stredná veľkosť zrna v závislosti na teplote spekania.
- Obr. 16 Závislosť piezoelektrického koeficienta d_{33}^* na teplote spekania.